

Measurement and Correlation of the Phase Equilibria of Ionic Lipid - CO₂ - Aromatic Compound Systems (イオン体液-CO₂-芳香族化合物 系の相平衡測定と相関)

著者	町田 洋
号	53
学位授与番号	4139
URL	http://hdl.handle.net/10097/42553

氏 名 まちだ ひろし
 授 与 学 位 町 田 洋
 学 位 記 番 号 博士 (工学)
 学位授与年月日 平成 21 年 3 月 25 日
 学位授与の根拠法規 学位規則第 4 条第 1 項
 研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻
 学位論文題目 Measurement and Correlation of the Phase Equilibria of
 Ionic Liquid - CO₂ - Aromatic Compound Systems
 (イオン液体-CO₂-芳香族化合物系の相平衡測定と相関)
 指 導 教 官 東北大学教授 スミス リチャード リー
 論文審査委員 主査 東北大学教授 スミス リチャード リー
 東北大学教授 猪股 宏 東北大学教授 服部 徹太郎
 東北大学教授 横山 千昭

論文内容要旨

Chapter 1 Introduction

Ionic liquids (ILs) are solvents that have very low vapor pressures and can dissolve many organic and inorganic compounds. Their chemical characteristics such as solute solubility or chemical reactivity can be controlled with cation and anion combinations. Supercritical CO₂, on the other hand, can dissolve many organic compounds and solute solubility can be controlled with temperature and pressure. Since the ionic liquid does not dissolve in CO₂ phase, ionic liquid-CO₂ biphasic systems can be used to make continuous separation processes (Fig. 1).

To develop separation processes, ionic liquid-CO₂-solute ternary phase equilibria data and correlation models are needed. This thesis reports the first of such data and develops thermodynamic correlation models. Ionic liquid pressure-volume-temperature (PVT) data and ionic liquid-CO₂ binary data are measured. Ternary phase equilibria data are measured with a chromatographic technique. Measurement of the partitioning of common aromatic solutes at infinite dilution is used to develop structural relationships for both correlative and predictive methods. In the theoretical development, the Sanchez-Lacombe equation of state was used to correlate the data, since it has been shown to be effective for nonvolatile liquids such as polymer melts. The possibility of separating chiral compounds with chiral ionic liquids is examined.

Chapter 2 Literature Review

Ionic liquid PVT properties, ionic liquids - CO₂ binary phase equilibria, ionic liquid - CO₂ - solute ternary phase equilibria and equations of state for ionic liquid - CO₂ systems are reviewed.

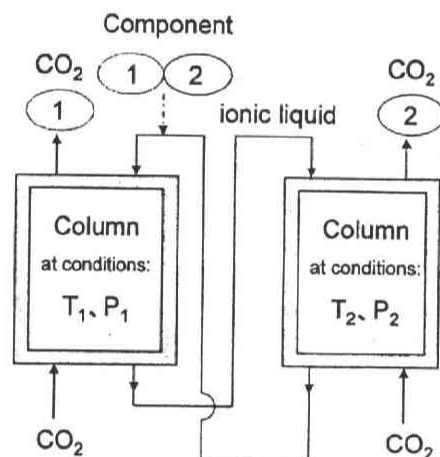


Fig. 1 Continuous separation process with ionic liquid - CO₂

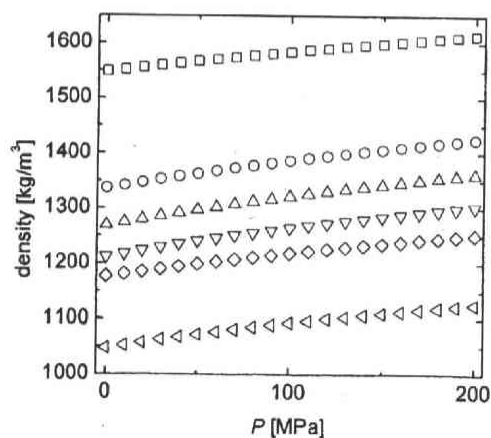


Fig. 2 Ionic liquid densities at 333 K
 □; [emim][PF₆], ○; [bmim][PF₆],
 △; [hmim][PF₆], ▽; [omim][PF₆],
 ◇; [bmim][BF₄], <; [bmim][OCSO₄]

High pressure PVT data of ILs are insufficient in number to allow study of cation and anion contributions to properties. Some IL-CO₂ binary phase equilibria data exist. Ternary phase equilibrium data in the literature are extremely limited and data needed for chemical processes and models do not exist.

Chapter 3 High pressure densities of 10 ionic liquids at temperatures from (313 to 473) K and at pressures up to 200 MPa

High pressure density data of 10 ionic liquids are measured at temperatures from (313 to 473) K and at pressures up to 200 MPa with bellows type apparatus for determination the equation of state parameters. Figure 2 shows PVT data for 6 ionic liquids. The density of an ionic liquid becomes smaller according to cation alkyl chain length, [emim] > [bmim] > [hmim] > [omim] and for anions, the ionic liquid density becomes smaller according to [PF₆] > [BF₄] > [O₂SO₄].

Chapter 4 Analysis of ionic liquid PVT behavior with Equation of state

Available PVT data for ionic liquids are used to determine the characteristic parameters of the Modified Cell Model (MCM) (1) and Sanchez-Lacombe equation of state (SL EOS) (2). The MCM is applicable to pure substance PVT whereas the SL EOS is applicable to mixtures. The MCM is able to fit the data, to within an average absolute deviation of 0.08 %, and the SL EOS is able to fit within 0.38 % (Fig. 3). The parameters of SL EOS are valid at pressures up to 50 MPa and temperatures from 313 to 393 K. The parameters of the SL EOS are given in Table 1 and are used in developing correlations for the binary and ternary phase behavior.

Chapter 5 Measurement and correlation of ionic liquid – CO₂ binary phase equilibria

Correlations of phase equilibrium data of ionic liquids with CO₂ are examined. New [bmim][O₂SO₄]-CO₂ phase equilibrium data are measured with a synthetic method. Good correlation of the CO₂ solubility in the ionic liquid is obtained with the SL EOS (Fig. 4). The binary interaction parameters determined from the data are used in the ternary phase equilibria correlations.

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 0.8909r} - \frac{2}{\tilde{T}} \left(\frac{1.2045}{\tilde{V}^2} - \frac{1.011}{\tilde{V}^4} \right) \quad (1)$$

$$\tilde{T} \equiv T/T^* \quad \tilde{P} \equiv P/P^* \quad \tilde{V} \equiv V/V^*$$

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T}[\ln(1 - \tilde{\rho}) + (1 - 1/r)\tilde{\rho}] = 0 \quad (2)$$

$$\tilde{T} \equiv T/T^* \quad \tilde{P} \equiv P/P^* \quad \tilde{\rho} \equiv \rho/\rho^*$$

$$P^* = \phi_1 P_1^* + \phi_2 P_2^* - \phi_1 \phi_2 \Delta P^* \quad (3)$$

$$\Delta P^* \equiv P_1^* + P_2^* - 2(1 - k_{ij})(P_1^* P_2^*)^{1/2}$$

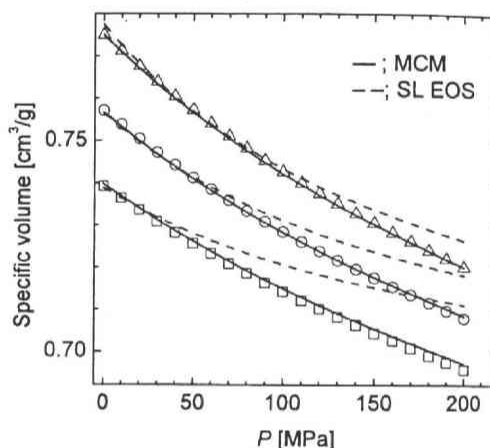


Fig. 3 Correlation results for ionic liquid-CO₂ phase equilibria □;313 K○;353 K, △;393 K

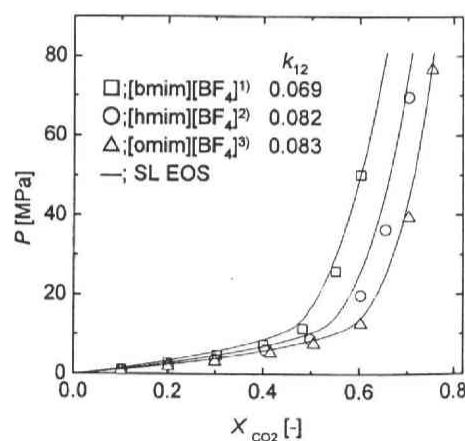


Fig. 4 Correlation results for ionic liquid-CO₂ phase equilibria at 333.2 K

Table 1 Sanchez-Lacombe EOS parameters for ionic liquids for pressure up to 50 MPa

Ionic liquid		Characteristic parameters			AAD
Cation	Anion	T^* [K]	P^* [MPa]	ρ^* [kg/m ³]	
emim	PF ₆	596.2	691.5	1550	0.05
bmim	PF ₆	533.0	691.9	1436	0.11
hmim	PF ₆	487.5	675.9	1369	0.10
omim	PF ₆	485.4	668.2	1311	0.12
emim	BF ₄	628.4	706.4	1344	0.11
bmim	BF ₄	569.9	708.3	1260	0.11
hmim	BF ₄	491.0	684.5	1208	0.12
omim	BF ₄	445.0	685.9	1162	0.11
bmim	OcSO ₄	434.6	674.5	1129	0.12

AAD; Absolute average deviation = $|(\bar{V}_{cal} - \bar{V}_{exp})/\bar{V}_{exp}| \times 100$.

Symbols: mim: methylimidazolium, e: ethyl, b: butyl, h: hexyl, o: octyl, OcSO₄: octylsulfate,

*: characteristic parameter, $\bar{\cdot}$: reduced property, ϕ : volume fraction

Chapter 6 Measurement and correlation of infinite dilution partition coefficients of aromatic compounds in the ionic liquid - CO₂ system

Infinite dilution partition coefficients K_{w3}^{∞} of benzene, toluene, chlorobenzene, benzyl alcohol and naphthalene between ionic liquids [bmim][PF₆] and CO₂ phase are shown in Fig. 5. At high pressures, partition coefficients mainly depend on solute solubility in the CO₂ phase.

In terms of the solute partitioning between the CO₂ and IL phase, K_{w3}^{∞} becomes larger according to benzene > toluene > chlorobenzene > naphthalene > benzyl alcohol (Fig. 5). This trend is attributed to ionic liquid-solute interactions. The cation alkyl chain of the ionic liquid did not affect K_{w3}^{∞} and thus K_{w3}^{∞} of the BF₄ anion is smaller than that of the PF₆ anion. Since the BF₄ anion is more hydrophilic than the PF₆ anion, interaction between BF₄ anion and benzyl alcohol is stronger than that of the PF₆ anion. The SL EOS could represent the partition coefficient data well for all solutes (Fig. 5) and for a given solute in a wide range of IL (Fig. 6)

To consider the possibility of chiral separations, retention volumes for chiral compounds in chiral ionic liquid-CO₂ systems are measured. Table 2 shows the systems measured. Chiral solutes partition in the biphasic systems. However, the ionic liquids studied do not exhibit chiral selectivity.

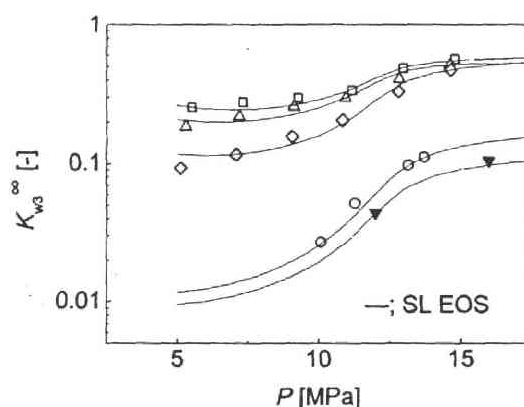


Fig. 5 K_{w3}^{∞} for solute(3) in [bmim][PF₆](1)-CO₂(2) systems at 333 K, ∇ ; benzyl alcohol, \square ; benzene, Δ ; toluene, \diamond ; chlorobenzene, \circ ; naphthalene

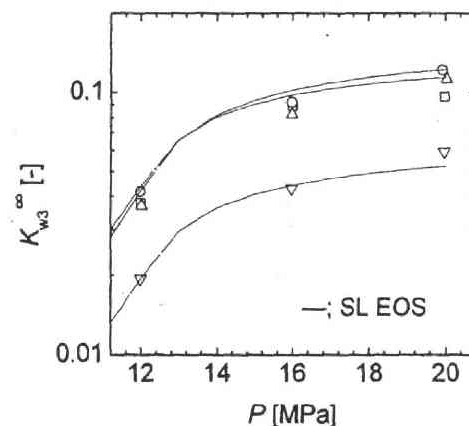


Fig. 6 Infinite dilution partition coefficient for benzyl alcohol(3) in ionic liquid(1)-CO₂(2) systems at 333 K \square ; [bmim][PF₆], \circ ; [hmim][PF₆], Δ ; [omim][PF₆], ∇ ; [bmim][BF₄]

Table 2 Chiral ionic liquids and chiral solutes measured

Chiral Ionic liquid	Chiral Solute
[bmim][(S)-lactate]	1-phenyl-1-propanol, (R), (S)
[emim][(R)-manderate]	1-phenylethanol, (R), (S)
[1-(1-(R)-ethoxycarbonyl-ethyl)-mim]	2-phenylpropionic acid, (R), (S)
[trifluoromethanesulfonate]	2-phenylpropionic acid methylester, (R), (S)

Chapter 7 Conclusions

Theory and correlations needed for design of ionic liquid · CO₂ biphasic separation processes were developed. Correlations based on the Sanchez-Lacombe equation of state could be developed and could be used to reliably predict partitioning of an aromatic solutes between an ionic liquid phase and a supercritical CO₂ phase. Future research directions include simulation of solute – IL interactions and further study of specialized separations.

Refereces 1) M. C. Kroon et al. *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 173 (2005), 2) M. Costantini et al. *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 52 (2005), 3) K.I. Gutkowski et al. *J. Supercrit. Fluids*, **39**, 187 (2006)

References 1) M. J. Antal, W. S. L. Mok, G. N. Richards, *Carbohydr. Res.* 199 (1990) 111-115. 2) B. F. M. Kuster, *Starch/Starke* 42 (1990) 314-321. 3) M. J. Antal, W. S. L. Mok, G. N. Richards, *Carbohydrate Research* 199 (1990) 91-109. 4) G. C. A. Luijkx, F. Vanrantwijk, H. Vanbekkum, *Carbohydr. Res.* 242 (1993) 131-139. 5) K. Goto, K. Tajima, M. Sasaki, T. Adschiri, K. Arai, *Kobunshi Ronbunshu* 58 (2001) 685-691. B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2888-2895. 7) T. M. Aida, Y. Sato, M. Watanabe, K. Tajima, T. Nonaka, H. Hattori, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids* 40 (2007) 381-388. 8) T. Nonaka, J. Okuno, T. M. Aida, K. Hatakeda, A. Suzuki, K. Tajima, H. Hattori, K. Arai, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 32 (2006) 356-362. 9) T. M. Aida, K. Tajima, M. Watanabe, Y. Saito, K. Kuroda, T. Nonaka, H. Hattori, R. L. Smith, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids* (2007) doi:10.1016/j.supflu.2006.1012.1017.

論文審査結果の要旨

本研究は、イオン液体相と超臨界 CO_2 相の 2 相系を用いた抽出、分離システム開発を目指すものであり、そのための基礎的知見となるイオン液体- CO_2 -芳香族化合物 3 成分系に関する相平衡測定および相関式開発を行った。相関には状態方程式を用い、分配係数、分離係数の温度、圧力効果の定量化を目指した。本論文は、その成果をまとめたものであり、全編 7 章から構成されている。

第 1 章は緒論であり、本論文の背景と目的の概要を説明し、さらにイオン液体および超臨界 CO_2 の一般的性質、イオン液体と超臨界 CO_2 を組み合わせた際に得られる効果について整理している。

第 2 章では、基本物性値であるイオン液体の PVT、イオン液体- CO_2 系の相平衡、イオン液体- CO_2 -溶質系の相平衡に関する測定値、および、これまでにイオン液体への適用例のある状態式に関する既往の研究を調査した。その結果、イオン液体- CO_2 -溶質系相平衡測定値は限られており、状態式に関してはイオン液体を表現する上で多くの仮定が導入されていることを明確にした。

第 3 章では、状態式開発の際、純成分のパラメータ決定に必要となるイオン液体の PVT 測定を行った。イオン液体の種類としては CO_2 相平衡のデータが蓄積されているイミダゾリウム系に関して 10 種類とした。また、Tait 式で相関し、熱膨張率、圧縮率の算出を行い、有機溶媒、水との比較を行った。熱膨張率に関しては、イオン液体は有機溶媒より低い値を示し、340 K において水と同じ値を示すこと、また、圧縮率に関しては、イオン液体は有機溶媒より小さく、水と同程度の値を示すことを明らかにした。

第 4 章では、3 章で測定されたイオン液体の PVT 値を用いて状態式のパラメータ決定を行った。状態式としては格子流体力学に基づく Sanchez-Lacombe 状態式を用いて、検討したイオン液体に関する相互作用や分子サイズパラメータが実験データに基づいて決定された。

第 5 章では、4 章で決定されたイオン液体のパラメータを用いることによりイオン液体- CO_2 系 2 成分系への拡張を行っている。イオン液体- CO_2 系の相平衡の特徴として、低圧では Henry 則に従うが 10 MPa 付近で平衡の圧力が急に立ち上がる傾向があるが、Sanchez-Lacombe 状態式による相関の結果、高圧領域 (~ 50 MPa) までを良好に相関可能であることを示した。

第 6 章では、イオン液体- CO_2 -芳香族化合物 3 成分系に関する相平衡測定および相関式開発を行った。3 成分相平衡は、超臨界クロマト法による無限希釈分配係数の測定から決定された。イオン液体に関しては 4 種類、溶質としては芳香族化合物系に関し系統的に構造変化をさせた 5 種を用いている。溶質種の依存性に関しては、溶質の蒸気圧にしたがって変化することが確認された。イオン液体種の依存性に関しては $[\text{BF}_4]$ アニオンは $[\text{PF}_6]$ アニオンと比較して極性物質と高い親和性を示し、アニオンの表面電荷の違いにより親和性に違いが生じたと考えられる。続いて、前章までで決定されたパラメータを用いて Sanchez-Lacombe 状態式による相関を行った。相関結果、無限希釈分配係数の温度、圧力の傾向を良好に表現可能であることが示された。また、本相関法を用いることによって異種分子間における分離係数の温度、圧力変化も算出可能であることが示された。応用研究として、キラルイオン液体による光学異性体の分離に関する研究も行っている。測定手法は上記と同じ超臨界クロマト法である。分離係数の評価からは、現段階においては有意な不斉識別能を示すキラルイオン液体は得られておらず、今後官能基の相互作用に着目した構造探索が必要であることを指摘している。

第 7 章は、本研究成果を総括し、今後の展開について言及している。

以上要するに本論文は、イオン液体相と超臨界 CO_2 相の 2 相系への溶質の分配に関して状態式による推算の可能性を示したものであり、抽出、分離システム開発に向けた条件探索に必要な情報であり化学工学の発展に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。